

微小流路内層流境界におけるイオン拡散の定量的測定

著者	内藤 祥子
雑誌名	東北大学電通談話会記録
巻	86
号	1
ページ	182-183
発行年	2017-08
URL	http://hdl.handle.net/10097/00121422

修士学位論文要約（平成29年3月）

微小流路内層流境界におけるイオン拡散の定量的測定

内藤 祥子

指導教員：吉信 達夫， 研究指導教員：宮本 浩一郎

Quantitative Measurement of Ion Diffusion at the Laminar Flow Interface in a Microchannel

Shoko NAITO

Supervisor: Tatsuo YOSHINOBU, Research Advisor: Ko-ichiro MIYAMOTO

In recent years, researches on micro analysis systems utilizing microchannel structures have been actively conducted. Light-Addressable Potentiometric Sensors (LAPS) which are semiconductor chemical sensors¹⁾ have been proposed to monitor chemical reactions inside microchannel structures. This allows to observe the molecular diffusion of, e.g., two fluids that are joined in one microchannel by laminar flow. Due to the laminar flow, the liquid are mixed by molecular diffusion due to the concentration gradient. Monitoring and understanding the molecular diffusion is important in the field like the chemical plant design or analytical chemistry, since the diffusivity of molecules depends on many photometer, e. g., the substance, temperature or pressure. To monitor the molecular diffusion, in this study, a LAPS-microchannel measurement system was developed that quantitatively measure the diffusion of ions at the laminar flow interface in a microchannel.

1. はじめに

近年、微小流路構造を用いて試料溶液の攪拌・反応・検出を一枚のチップ上に集積させるマイクロ分析システムの研究が盛んに行われている。本研究ではその検出法に半導体化学センサの一種である LAPS を用いることを提案し、LAPS-微小流路測定システムの開発を行った。微小流路内では層流が生じ、物質は濃度勾配による拡散によってのみ混合することが知られている。拡散は微小流路の設計や分析化学の分野で重要な現象であるが、物質の拡散性は物質・温度・圧力などによって変わるため精確に測定する必要がある。そこで開発した測定システムを用いて物質の拡散係数の測定を行った。

2. 原理

2.1 LAPS

LAPS は半導体の電界効果を利用した化学センサの一種である。変調光を照射することで外部回路に溶液の pH に依存する光電流が流れる。さらにその測定領域は光の照射面積で定義されるため、変調光を2次元走査することで pH 分布を測定することが可能である。

2.2 層流と拡散

微小流路に2液を注入すると溶液は層状に流れ、溶液界面で濃度勾配による拡散が生じる。拡散は Fick の拡散方程式(1)の解(2)で表せる。 C は濃度、 K は拡散係数、 t は接触時間、 x は距離である。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = K \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

$$C(x, y) = \frac{Q}{\sqrt{4\pi Kt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Kt}\right) \quad (2)$$

3. 実験

3.1 測定チップ

図1に測定チップの構成を示す。シリコン基板と図2の流路を形成した PDMS 薄膜、ITO 薄膜電極を接着して作製した。ITO 薄膜電極は PDMS 薄膜との接着を図るため小さな穴状に ITO 膜を除去した。

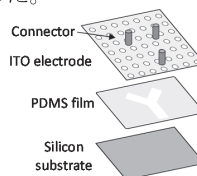


図1. 測定チップ

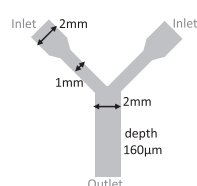


図2. 流路設計図

3.2 測定システムの構築

測定チップを含む測定システムの構成を図3に示す。このシステムを用いて測定された各 pH 溶液の電流-電圧特性 (I-V 特性) は、図4のように pH が高いほどバイアス電圧軸正方向にシフトする。従ってピクセルごとに I-V 特性曲線の変曲点電圧を測定し、カラーマップに対応させることで流路内の pH 分布を画像化することができる。

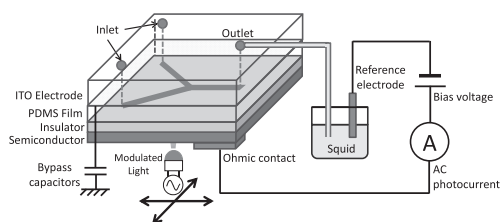


図3. 測定システムの構成

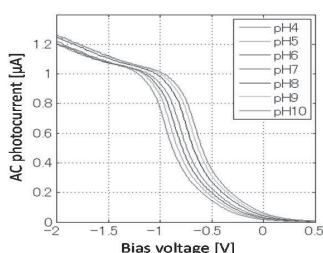


図4. I-V 特性曲線

3.3 拡散係数の測定

流路内の pH マップを用いて拡散の観察と拡散係数の測定を行う。拡散距離を基準位置から水素イオン濃度が a 倍になる点までの距離と定義すると、式(2)から式(3)のように表すことができる。

$$W(t) = x = 2 \sqrt{Kt \ln \frac{1}{a}} = 2 \sqrt{K \ln \frac{1}{a}} \sqrt{t} \quad (3)$$

4. 結果

4.1 測定チップの評価

各 pH 溶液を流量 1 ml/h で注入した。図5より高い pH ほど電流値が増加することが確認できた。

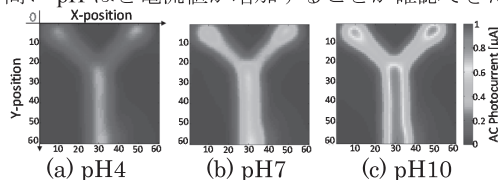


図5. pH イメージングの結果

4.2 拡散の観察

流路の左側に HCl (0.1 M)、右側に NaCl (0.1 M) を 10 ml/h で注入すると図6のように層流が生じ、流量を小さくすると左側の HCl 層が拡大する様子が観察された。これは溶液の接触時間が長くなるため拡散距離が長くなることに起因する。

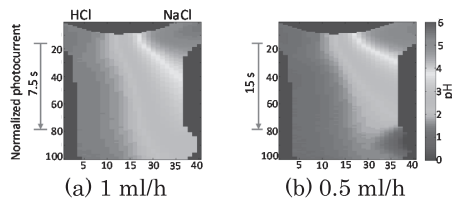


図6. 拡散の観察結果

4.3 拡散係数の測定

流路方向の距離と溶液の接触時間が対応しているため、図6(b)から拡散係数を算出することができる。Y=30 において基準位置 X=8 から流路中央 X=15 までの pH 差は 0.88 であるため、すべての Y 位置において X=8 から pH が 0.88 だけ上昇するところまでの距離を拡散距離とする。こうして算出した拡散係数を \sqrt{t} に対してプロットすると図7のグラフが得られる。この傾きと式(3)の係数を比較することで拡散係数は $7.37 \times 10^{-9} [\text{m}^2/\text{s}]$ と算出された。

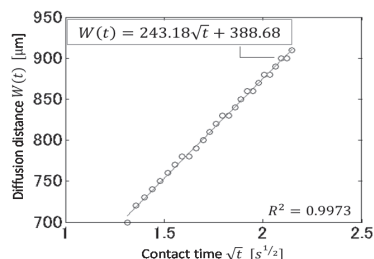


図7. 接触時間に対する拡散係数

4.4 様々なイオンの拡散係数測定

HCl (0.1 M) に対して、1 価の陽イオン (0.1 M) あるいは 2 価の陽イオン (0.05 M) を注入して測定した拡散係数をイオン半径の片対数グラフに対してプロットした結果を図8に示す。イオン半径が大きいほど拡散係数が小さくなることが確認できた。

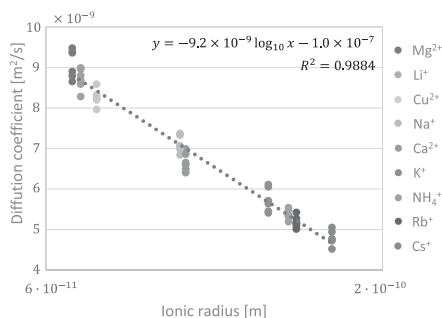


図8. 様々なイオンの拡散係数

5. まとめ

層流を用いた LAPS-微小流路測定システムを開発し、拡散を観察すると共にイオンの拡散係数を測定した。本研究で用いた系内では、濃度勾配に応じて水素イオンと陽イオンの拡散が生じている。このイオンが交換されることで電位差が生じるため、水素イオンと陽イオンは影響し合って拡散する。従って、測定された拡散係数は2つのイオンの平均的な値になっていると考えられる。

文献

- 1) D. G. Hafeman, J. W. Parce, H. M. McConnell, Science, 240, pp.1182-1185 (1988).